

УДК 541 (64+183.12)

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ
НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ
АММОНИЙНЫХ СОЛЕЙ**

**Ж. Г. Гуллева, А. Б. Зезин, Е. Ф. Разводовский,
Т. З. Берестецкая**

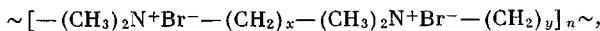
Методами потенциометрического титрования и дисперсии оптического вращения исследованы реакции образования полиэлектролитных комплексов полиакриловой (ПАК) и поли-*L*-глутаминовой кислот (ПГК) с рядом ионенов, различающихся между собой распределением заряда по цепи. Показано, что химическое строение ионена существенным образом влияет на характер протекания реакции между полиэлектролитами. При этом состав полиэлектролитных комплексов на начальных стадиях реакции изменяется в ряду исследуемых ионенов. Состав конечных продуктов для всех исследуемых ионенов одинаков и соответствует эквимольному соотношению компонентов. Установлено, что образование полиэлектролитных комплексов оказывает существенное влияние на конформацию ПГК, и стабильной конформацией ПГК в комплексе становится конформация, оптические свойства которой соответствуют конформации статистического клубка. Конформационный переход спираль — клубок для ПГК в комплексе с ионенами значительно смещен в кислую область рН. Это смещение тем больше, чем меньше расстояние между ионогенными группами в цепочке ионена.

Исследование реакций между противоположно заряженными полиэлектролитами интересно прежде всего для понимания специфики макромолекулярных взаимодействий. Не менее важно прикладное значение таких исследований. В литературе уже рассматривалась возможность практического применения полиэлектролитных комплексов, в частности в медицине [1, 2].

Данная работа посвящена исследованию реакций обмена между слабыми полимерными кислотами: полиакриловой (ПАК), поли-*L*-глутаминовой (ПГК) и полимерными четвертичными аммонийными солями, содержащими атом азота в основной цепи. Изменяя количество метиленовых групп, разделяющих соседние атомы азота, можно получить ряд полимеров однотипной химической структуры, отличающихся между собой распределением заряда по цепи. Изучение реакций обмена с участием таких полимерных четвертичных аммонийных солей открывает возможность систематического исследования влияния строения компонентов и распределения зарядов по цепи полиэлектролита на протекание реакций между макромолекулами.

Экспериментальная часть

Полимерные четвертичные аммонийные соли, известные в литературе под названием ионены [3—5]



синтезировали по реакции Меншуткина между третичными диаминами и дигалоид-алкилами, взятыми в эквимольных количествах (концентрация каждого компонента ~30%), в метиловом спирте при 30—40°. Получены ионены с $x=2, y=5; x=5, y=6;$

$x=y=10$. Молекулярный вес 5,6-ионена, определенный методом светорассеяния, равен $23\ 000 \pm 500$. Молекулярные веса 10,10- и 2,5-ионенов оценены вискозиметрически и составляют $\approx 10\ 000$ [6].

ПАК получена радикальной полимеризацией свежеперегнанной акриловой кислоты в дioxсане с перекисью бензоила в качестве инициатора, $M=70\ 000$.

В работе использован моногидрат натриевой соли ПГК, синтезированной фирмой «Schuchardt», с $M=90\ 000$.

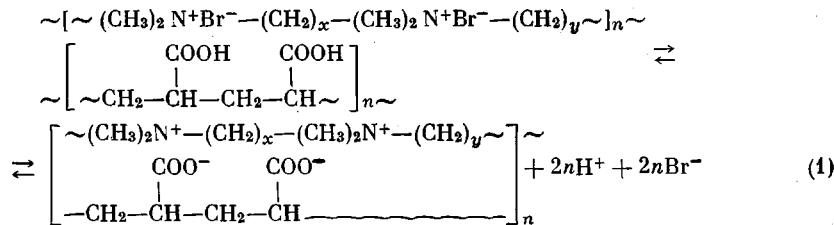
Реакцию между полиэлектролитами проводили, смешивая разбавленные водные растворы компонентов ($0,01-0,02$ н.). Полученные растворы смесей полиэлектролитов титровали щелочью (NaOH); pH растворов полиэлектролитов и их смесей контролировали при помощи отечественного лампового потенциометра pH-340 со стеклянным электродом в качестве измерительного.

Исследование конформации ПГК в комплексах с ионенами проводили методом дисперсии оптического вращения (ДОВ) в далекой УФ-области в интервале длин волн $240-195\ \text{нм}$. Измерения проводили на японском спектрополяриметре ORD/uv-5 в терmostатированных кюветах длиной $0,1\ \text{дм}$ в токе сухого азота. Концентрация оптически активного вещества составляла $0,005\%$, другой компонент взят в эквимольном количестве.

Для выяснения состава полимерного комплекса растворы, содержащие эквимольные количества компонентов и имеющие различные значения pH, центрифугировали на препартивной ультрацентрифуге «Spinco», ротор Ti-50, при $50\ 000\ \text{об}/\text{мин}$. Составы осадков полиэлектролитных комплексов и надосадочной жидкости были определены методами потенциометрического титрования и элементного анализа.

Результаты и их обсуждение

Изучение реакций между противоположно заряженными полиэлектролитами проведено на примере систем ПАК-2,5-ионен, ПГК-2,5-ионен, ПАК-5,6-ионен, ПГК-5,6-ионен, ПАК-10,10-ионен, ПГК-10,10-ионен. Один из компонентов представляет собой соль сильного полимерного основания. Второй компонент — слабая полимерная кислота. Реакции между изученными полиэлектролитами сопровождаются заметным понижением pH раствора, а также помутнением растворов. Такое поведение смесей полиэлектролитов объясняется протеканием кооперативной реакции образования полиэлектролитного солевого комплекса, нерастворимого в водных средах [7]. Реакции протекают по следующей схеме:



Равновесие таких реакций можно смещать вправо, титруя смесь полиэлектролитов растворами щелочи (NaOH).

На рис. 1 представлены кривые потенциометрического титрования ПАК и смесей ПАК с ионенами. Видно, что кривые потенциометрического титрования смесей ПАК с ионенами расположены ниже кривой потенциометрического титрования свободной полимерной кислоты. Это свидетельствует о том, что реакции между полиэлектролитами протекают по схеме 1. Следует сразу же отметить, что кривые потенциометрического титрования различаются для смесей различных ионенов с ПАК, т. е. изученные ионены по-разному ведут себя в реакциях комплексообразования. Одной из возможных причин различного поведения смесей ионенов с ПАК может быть, как было ранее показано для ряда систем [8, 9], разный состав полиэлектролитных комплексов.

Поэтому нами проведено исследование состава полиэлектролитных комплексов ПАК с ионенами. Для выяснения состава полиэлектролитных комплексов смеси эквимольных количеств полиэлектролитов центрифугировали при различных значениях pH растворов. Затем методами потен-

циометрического титрования и элементного анализа проводили анализ осадка полиэлектролитного комплекса, и также состава жидкости.

Анализ состава супернатанта для систем ПАК — 2,5-ионен и ПАК — 5,6-ионен при $\text{pH} < 4$ показал наличие в ней избыточного ионена в количестве $\frac{1}{2}$ и $\frac{2}{3}c_0$ соответственно, где c_0 — исходная концентрация ионена. В то же время данные потенциометрического титрования свидетельствуют об отсутствии ПАК. Таким образом, осадки соответствующих поликомплексов содержат дву- и трехкратный избыток ПАК. Анализ состава супернатанта и осадка полиэлектролитного комплекса для системы ПАК — 10,10-ионен указывает на эквимольные соотношения реагентов в комплексе во всем интервале pH смеси. Сравнением данных элементного анализа с теоретически рассчитанными отношениями N/C для смесей различного состава была установлена стехиометрия комплексов ионенов с ПАК (таблица).

Данные по определению состава комплексов ионенов с ПАК

| Система | Концен- трации компонен- тов * моль/л | Концен- трации ионена в супер- натан- те **. моль/л | Состав комплек- са (ионен: ПАК) | Рассчитан- ные отноше- ния N/C | Экспериментальные значения отноше- ний N/C | |
|-------------------|---|---|--|--|--|-----------------|
| | | | | | $\text{pH} < 4$ | $\text{pH} > 4$ |
| ПАК — 2,5-ионен | 0,008 | 0,004 | 1 : 1 | 0,132 | 0,105 | 0,128 |
| | | | 1 : 2 | 0,102 | | |
| | | | 1 : 3 | 0,079 | | |
| ПАК — 5,6-ионен | 0,008 | 0,005 | 1 : 1 | 0,11 | 0,072 | 0,12 |
| | | | 1 : 2 | 0,088 | | |
| | | | 1 : 3 | 0,077 | | |
| ПАК — 10,10-ионен | 0,008 | — | 1 : 1 | 0,077 | 0,078 | 0,075 |
| | | | 1 : 2 | 0,064 | | |
| | | | 1 : 3 | 0,055 | | |

* Во всех исследуемых случаях компоненты смешивали в эквимольных соотношениях.

** Данные потенциометрического титрования надосадочной жидкости свидетельствуют об отсутствии в ней ПАК.

Из таблицы видно, что при $\text{pH} < 4$ составы полиэлектролитных комплексов для систем ПАК — 2,5-ионен и ПАК — 5,6-ионен отличны от эквимольного и различаются между собой. В эти полиэлектролитные комплексы компоненты входят в соотношении 1 : 2 ($Z=2$) для системы ПАК — 2,5-ионен и 1 : 3 ($Z=3$) для системы ПАК — 5,6-ионен. В то же время состав полиэлектролитного комплекса для системы ПАК — 10,10-ионен является эквимольным ($Z=1$). Таким образом, уже на начальной стадии реакции задается состав полиэлектролитного комплекса, определенный для каждой пары электролитов, причем стехиометрия комплексов определяется строением реагирующих компонентов.

Однако, при значениях $\text{pH} > 4$ составы полиэлектролитных комплексов становятся эквимольными для всех исследуемых систем. Это объясняется тем, что при $\text{pH} > 4$ происходит заряжение макромолекул ПАК, входящей в комплекс в избыточном количестве. При этом частицы поликомплекса приобретают избыточный отрицательный заряд, что приводит к адсорбции на этих частицах поликатионов (ионенов), находящихся в растворе. Это обусловливает дальнейшее протекание реакции между полиэлектролитами. Реакция завершается образованием электронейтрального поликомплекса, содержащего эквимольные количества обоих компонентов.

На основании данных потенциометрического титрования, учитывая стехиометрию поликомплекса, можно определить степень превращения θ в реакции между полиэлектролитами [9]. θ определяли как отношение концентрации солевых связей между полиэлектролитами к концентрации

ионизированного полиэлектролита, включенного в комплекс. Если Z — параметр стехиометрии поликомплекса, равный отношению концентрации звеньев неионизированного компонента к концентрации звеньев ионизированного компонента, включенных в поликомплекс, то

$$\theta = Z c_k / c_0 \quad (2)$$

Концентрацию солевых связей, образующихся по реакции, рассчитывали по формуле

$$c_k = \frac{g_{\text{NaOH}}}{V} + [\text{H}^+] - [\text{H}^+]_{\text{ПК}}$$

где c_k — концентрация солевых связей в комплексе, моль/л; g_{NaOH} — количество введенной щелочи, моль; V — объем реакционной смеси, л; $[\text{H}^+]$ — концентрация протонов в растворе, моль/л; $[\text{H}^+]_{\text{ПК}}$ — концентрация про-

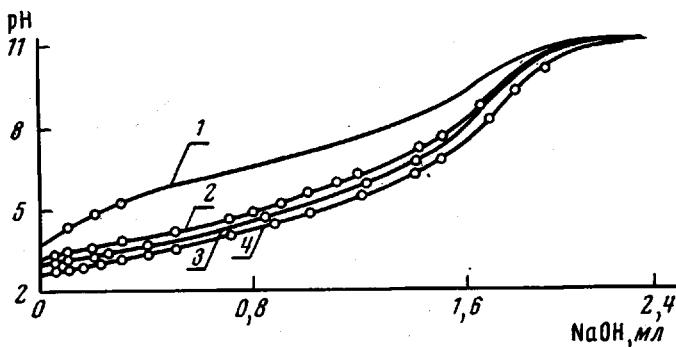


Рис. 1

Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования ПАК (1), ПАК - 10,10-ионен (2), ПАК - 5,6-ионен (3), ПАК - 2,5-ионен (4)

Рис. 2. Зависимости θ от pH с учетом стехиометрии поликомплекса для ПАК - 10,10-ионен (1), ПАК - 5,6-ионен (2), ПАК - 2,5-ионен (3)

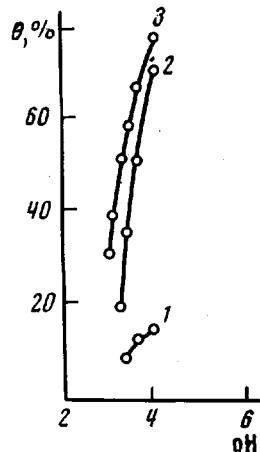


Рис. 2

тонов в растворе, моль/л, создаваемая непрореагировавшей поликислотой.

На рис. 2 приведены зависимости θ , рассчитанные по формуле (2), от pH для изученных систем *. Из рассмотрения кривых зависимости θ от pH видно, что ионены являются эффективными комплексообразователями, подобно ранее изученным солям полиоснований — поли-L-лизина, полиэтиленимина (ПЭИ), поли-N-N-диметиламиноэтилметакрилата (ПДМАЭМ) [10]. Из рис. 2 видно, что реакции образования полиэлектролитных комплексов протекают в узком интервале pH, т. е. кооперативно.

Однако следует отметить, что наклон кривых зависимостей θ от pH различен для смесей ПАК с разными ионенами. Поскольку изученные ионены представляют собой соединения однотипной химической структуры, то различный характер протекания реакций комплексообразования связан, вероятно, с различной структурой ионенов, т. е. с различным расположением функциональных групп по цепи и с их взаимным влиянием на реакционную способность друг друга. Наиболее кооперативно реакция протекает для систем ПАК - 2,5-ионен и ПАК - 5,6-ионен, имеющих близко расположенные функциональные группы. Наименьший наклон кривой зависимости θ от pH получен для системы ПАК - 10,10-ионен, где

* Расчет проводили в интервале pH < 4, так как в этом интервале pH полиэлектролитный комплекс имеет определенный состав, который, однако, претерпевает резкое изменение при pH > 4.

заряды сильно разнесены. Таким образом, мы видим, что структура ионена не только диктует определенный состав полиэлектролитного комплекса, но и оказывает существенное влияние на кооперативность протекания реакции между полиэлектролитами.

Исходя из неэквимольного состава полиэлектролитных комплексов ПАК с ионенами, можно было ожидать, что обогащение реакционной смеси поликислотой будет существенно влиять на равновесие реакций комплексообразования. Введение избыточных количеств ионена не должно заметно сказываться на протекании реакции между полиэлектролитами. Это определяется как стехиометрией комплекса, так и тем, что в интересующем нас интервале pH ($pH < 4$) частицы несут эффективный положительный заряд, что исключает возможность адсорбции поликатионов. Это было показано для всех исследуемых систем. Опыты, проведенные со смесями полиэлектролитов, содержащими избыточное количество ПАК, свидетельствуют о том, что увеличение концентрации ПАК в растворе приводит к существенному повышению выхода полиэлектролитного комплекса. Нами было проведено исследование реакций между перечисленными полиэлектролитами, содержащими в реакционных смесях дву- и трехкратные избытки ПАК. При этом концентрацию ионенов в растворе задавали постоянной и равной $c_0 = 0,008$ основ/моль. Для сопоставления экспериментальных данных при расчете θ , c_k каждый раз относили к начальной концентрации ионена, т. е. $\theta = c_k/c_0$. На рис. 3 представлены рассчитанные таким образом кривые зависимости θ от pH для смесей полиэлектролитов различного состава. Видно, что действительно при обогащении смеси ПАК наблюдается рост степени превращения при любом значении pH в области $pH < 4$. Результаты анализа экспериментальных кривых позволяют предполагать, что увеличение θ при повышении концентрации ПАК в смеси обязано накоплению абсолютного количества полиэлектролитного комплекса. Анализ экспериментальных данных позволяет рассматривать полиэлектролитные комплексы ПАК – 2,5-ионен состава 2 : 1 и ПАК – 5,6-ионен состава 3 : 1 как равновесные системы.

Интересно, что эти комплексы оказываются растворимыми в нейтральных и щелочных средах. Очевидно, что в таких средах полиэлектролитный комплекс устойчив и, более того, между компонентами комплекса реализуется максимальное число солевых связей. Кроме того, хорошо известно, что полиэлектролитные комплексы эквимольного состава вообще, и в частности изученные комплексы, в области pH, близкой к нейтральной, нерастворимы в водных средах, что и обуславливает возможность их применения, например, в качестве мембран. Отсюда следует, что растворимые комплексы имеют состав, отличный от эквимольного. Растворимость этих комплексов обусловлена наличием ионизованных карбоксильных групп, входящих в комплекс в значительном избытке. Замечателен сам факт растворимости этих комплексов, ибо он свидетельствует о том, что комплекс нельзя представить себе в виде перепутанной сетки макромолекул, и что поликомплексы представляют собой частицы, имеющие размеры порядка макромолекул.

Следует, однако, отметить необычное поведение системы ПАК – 10,10-ионен. Как уже упоминалось, состав полиэлектролитного комплекса ПАК – 10,10-ионен отвечает эквимольному соотношению компонентов на всем протяжении реакции. Поэтому естественно было бы ожидать, что введение избыточных количеств поликислоты и ионена не должно существенно влиять на равновесие реакции комплексообразования. И действительно, опыт показал, что введение избыточного количества ионена не смещает равновесия реакции. Однако выход полиэлектролитного комплекса значительно возрастает при введении избыточного количества поликислоты (рис. 3, в). Одной из причин такого аномального поведения 10,10-ионена может быть дифильная природа самого полимера. Так, 10,10-ионен хорошо растворим как в воде, так и в органических растворителях. Высо-

кое содержание неполярных метиленовых групп в макромолекуле, вероятно, определяет компактную конформацию полимера и тем самым снижает реакционную способность 10,10-ионена в ряду других изученных полимеров. Существенная роль дополнительных гидрофобных взаимодействий в реакции комплексообразования, вероятно, определяет и эквимольный состав образующегося комплекса в широком интервале pH.

Основные закономерности протекания реакций, которые были выявлены при исследовании реакций между ионенами и ПАК, являются общими и для реакций ионенов с ПГК. Использование в качестве малодиссоциированного компонента в реакциях комплексообразования синтетического

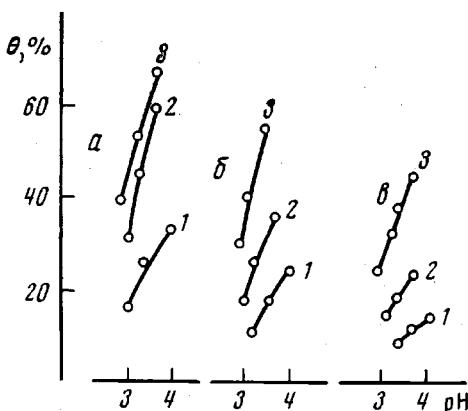


Рис. 3

Рис. 3. Зависимости θ от pH для смесей ПАК с 2,5-ионеном (а); 5,6-ионеном (б) и 10,10-ионеном (в). Соотношение компонентов 1 : 1 (1); 2 : 1 (2); 3 : 1 (3)

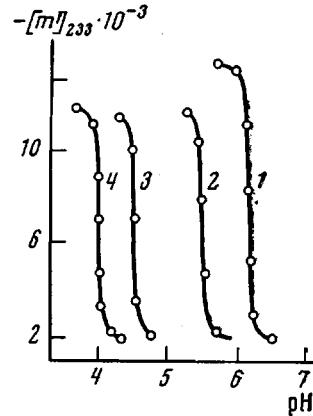


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость параметра $[m']_{233}$ от pH для ПГК (1) и смесей ПГК – 10,10-ионен (2), ПГК – 5,6-ионен (3), ПГК – 2,5-ионен (4)

полипептида дало возможность применять метод ДОВ, позволяющий оценить изменение конформации полипептида в ходе реакции.

Ранее на примере систем ПГК – поливиниламин, ПГК – ПЭИ, ПГК – ПДМАЭМ было показано, что взаимодействие полиэлектролитов с полипептидами сопровождается существенными конформационными эффектами, причем образование полиэлектролитного комплекса может приводить к стабилизации различных конформаций [11]. Данные ДОВ в области эффекта Коттона для исследуемых систем представлены на рис. 4, из которого видно, что конформационный переход типа клубок \rightarrow α -спираль для ПГК в комплексе с ионенами существенно смещеен в кислую область по сравнению с конформационным переходом свободной ПГК, т. е. устойчивой конформацией для ПГК в комплексе с ионенами является конформация, отличная от конформации α -спирали. ДОВ в области эффекта Коттона соответствует конформации статистического клубка. Из рис. 4 видно, что смещение конформационного перехода для ПГК в комплексе с ионенами тем больше, чем меньше расстояние между ионогенными группами в цепочке ионена. Из сопоставления профилей конформационного перехода (рис. 4) и кривых зависимости θ от pH (рис. 2) следует, что различное смещение конформационного перехода для ПГК в комплексе с ионенами объясняется различной эффективностью ионенов в реакции комплексообразования.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. S. Michaels, Industr. and Engng Chem., 57, 32, 1965.
2. M. K. Vogel, R. A. Cross, M. J. Bixler, J. Macromolec. Sci., A4, 675, 1970.
3. A. Rembaum, W. Baumgartner, R. S. Eisenberg, J. Polymer Sci., B6, 159, 1968.
4. N. Noguchi, A. Rembaum, J. Polymer Sci., B7, 383, 1960.
5. A. Rembaum, H. Rile, R. Somoano, J. Polymer Sci., B8, 457, 1970.
6. D. Casson, A. Rembaum, Macromolecules, 5, 75, 1972.
7. В. Б. Рогачева, А. Б. Зезин, В. А. Карагин, Высокомолек. соед., Б12, 826, 1970.
8. В. В. Луценко, В. А. Изумрудов, Тезисы докладов Московской городской конференции молодых ученых по физической химии, Москва, 1972, стр. 161.
9. А. Б. Зезин, В. В. Луценко, В. А. Изумрудов, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., А16, 600, 1974.
10. А. Б. Зезин, В. В. Луценко, В. Б. Рогачева, О. А. Алексина, Р. И. Калюжная, В. А. Кабанов, В. А. Карагин, Высокомолек. соед., А14, 772, 1972.
11. О. А. Алексина, А. Б. Зезин, И. М. Паписов, Биофизика, 18, 788, 1973.